

**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КОРУНДА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ  
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ОКСИДЫ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ**

**Подболотов К.Б., Изобелло А.Ю., Волочко А.Т., Хорт Н.А.**

*Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск*

*k.podbolotov@yahoo.com*

В последние десятилетия керамические материалы на основе корунда находят всё большее применение для изготовления различных элементов техники, металлургии, композитной брони для защиты личного состава и военной техники. Это обусловлено простотой технологического процесса получения корундовой керамики при обеспечении высоких физико-химических и электро-физических характеристик [1-6]. Керамика на основе корунда обладает высокой прочностью (250-350 МПа при изгибе), твердостью (HV до 29 ГПа), высокой химической и термической стойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками (удельное объемное сопротивление до  $10^{18}$  Ом·м) и др.

Тем не менее даже при применении субмикронных порошков корунда температура спекания его не менее 1700-1800 °С, что экономически нецелесообразно. Введение легирующих (спекающих) добавок позволяет снизить температуру обжига до 1400-1600 °С, что делает процесс значительно экономичнее и доступнее. В исходном порошке оксида алюминия (технический глинозем или электроплавленный корунд) обычно имеются примеси в количестве до 1,0 %. Такое количество примесей не вызывает образования заметного количества жидкой фазы, и  $Al_2O_3$  спекается в твердой фазе путем диффузии. Однако, если в исходную шихту ввести некоторое количество добавок некоторых соединений, то температуру спекания можно снизить на 150-200 °С и более. Среди добавок, заметно влияющих на спекание оксида алюминия, необходимо отметить  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  и различные стеклообразующие добавки, представляющие собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло самого различного состава [1-2]. Также перспективно применение при спекании добавок оксидных систем взятых в точках эвтектик [2-5].

Эффективность использования нанокристаллических материалов в качестве спекающих добавок обусловлено проявлением у них уникальных свойств, связанных с тем, что половина, или даже больше атомов отдельной частицы находится у ее поверхности. Известно, что снижение размеров зерен способствует активизации спекания керамического материала ввиду нескольких факторов: увеличение радиуса кривизны поверхности, повышение поверхностной энергии, снижение температуры плавления.

В настоящей работе проведены исследования по получению корундовой керамики при применении эвтектических композиций оксидных систем включающих ионы переходных металлов ( $R = Mn$  и  $Fe$ ) в системах  $RO-TiO_2$ ,  $RO-B_2O_3$ ,  $RO-Al_2O_3$ ,  $RO-SiO_2$  и  $RO-Al_2O_3-SiO_2$ , полученных методом горения растворов (Solution Combustion Synthesis). Композиции для исследования выбирались исходя из диаграмм фазового состояния в точках, обеспечивающих получения эвтектик.

Для синтеза добавок применяли растворы нитратов марганца ( $Mn(NO_3)_2$ ), железа ( $Fe(NO_3)_3$ ) и алюминия ( $Al(NO_3)_3$ ), а также оксид кремния ( $SiO_2$ ), тетрабутилтитанат ( $(C_4H_9O)_4Ti$ ), азотную и борную кислоту. В качестве восстановителя для проведения синтеза использовали глицин ( $C_2H_5NO_2$ ) или карбамид ( $CH_4N_2O$ ) при соотношении восстановителя к окислителю 1,25. Для проведения синтеза исходные компоненты растворяли в минимальном количестве воды, и, при необходимости, добавлялся кремнезем и осуществлялся помол в планетарной мельнице в течение 15 мин. По завершению помола, суспензию переливали в кварцевые стаканы и ставили в нагретую до 500 °С печь. После испарения воды начиналось вспучивание органической составляющей смеси и ее воспламенение с образованием газообразных и твердых продуктов синтеза. Для завершения процессов фазообразования осуществлялось прокаливание полученных добавок при температуре 800 °С в течение 1 ч.

Исследование спекающих свойств проводилось на образцах изготовленных на основе белого электрокорунда М1, с введением добавки в количестве 2,5 %. Образцы прессовались при давлении 100–150 МПа и после сушки обжигались при температурах 1350-1550 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

На полученных образцах определялась относительная плотность и предел прочности при изгибе, результаты приведены на рисунке 1.

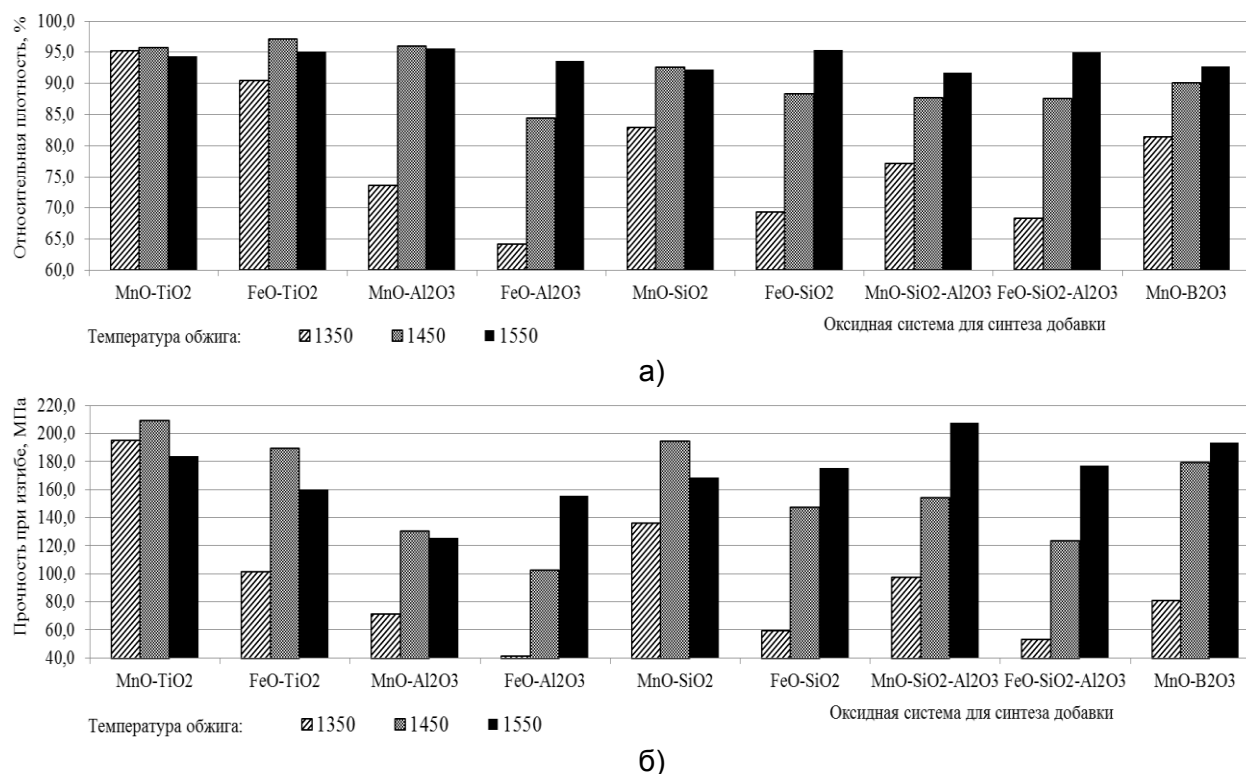


Рисунок 1 – Зависимости относительной плотности (а) и предела прочности при изгибе (б) от оксидного состава добавки и температуры обжига

Как следует из экспериментальных данных, при использовании добавки системы  $\text{MnO-TiO}_2$  уже при температуре обжига 1350 °С удается достигнуть плотности 95 % от теоретической ( $3990 \text{ кг/м}^3$ ) и прочности при изгибе более 190 МПа. Введение ионов марганца и титана эффективно сказывается на спекании корундовых материалов ввиду встраивания и искажения решетки оксида алюминия, что способствует развитию диффузионного спекания. Отмечается, что при использовании систем, содержащих оксид кремния и оксиды бора в сочетании с оксидами марганца и железа достигаются более высокие показатели свойств, по сравнению с системами алюминатов. Это связано с модификацией структуры алюмосиликатами, имеющими более высокие физико-химические характеристики.

Структура полученных материалов приведена на рисунке 2 для корунда с добавками систем  $\text{MnO-TiO}_2$ ,  $\text{FeO-TiO}_2$  и  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Из приведенных данных следует, что при увеличении температуры обжига происходит значительный рост зерен корунда (от 1 мкм до 50-10 мкм). Наиболее однородная структура без внутрикристаллической пористости получена при использовании добавки системы  $\text{MnO-TiO}_2$ .

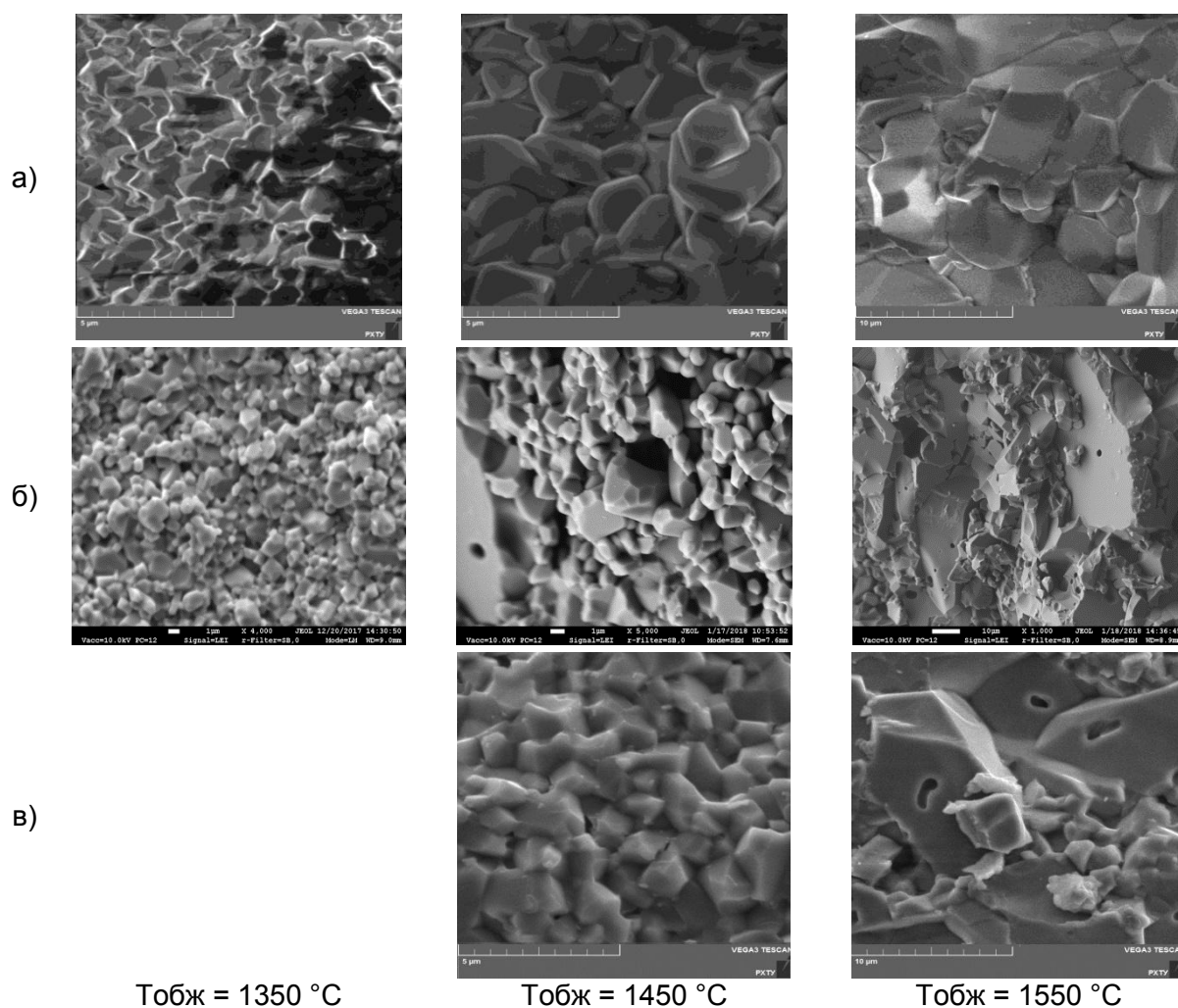


Рисунок 2 – Структура корундовой керамики, полученной с применением добавок систем: а –  $MnO-TiO_2$ , б –  $FeO-TiO_2$  и в –  $MnO-Al_2O_3-SiO_2$

Список источников литературы

1. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич // Стройиздат.– М.: 1984. – 256 с.
2. Лукин, Е. С. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – №9. – С. 10-12.
3. Макаров, Н. А. Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Н. А. Макаров [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2001. – №3. – С.28-38.
4. Макаров, Н. А. Керамика в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$  с добавками эвтектических составов / Н. А. Макаров, С. В. Житнюк// Стекло и керамика. – 2011. – № 8. – С. 23-27.
5. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства  $Al_2O_3$  и промышленное производство  $Al_2O_3$  / А.М. Абызов // Новые огнеупоры. – 2019. – № 1. – С. 16-23.